第28卷 第4期 2016年7月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.4 Jul. 2016

专题介绍

环境友好型船舶防污涂料的研究进展

郭 静[1] 刘春花[1] 张 帆[2] 陈宏运[1] 梁 岩[1] 唐永炳[2]

1. 中国科学院深圳先进技术研究院食品安全与环境技术研究室 深圳 518055;
2. 中国科学院深圳先进技术研究院功能薄膜材料研究中心 深圳 518055

摘要: 综述了环境友好型船舶防污涂料的研究现状,并在此基础上综述了纳米船舶防污涂料的最新成果,展望了未来环境友好型船舶防污涂料技术的发展趋势。

关键词: 船舶防污 防污涂料 环境友好型 纳米防污

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)04-0374-05

1 前言

海洋污损生物也称海洋附着生物,是生长在船底和海中其它设施表面的动物、植物和微生物的总称[1]。海洋附着生物种类繁多,其中危害较大且较常见的有藤壶、牡蛎、海鞘、海藻等,它们大多生存于海岸及港湾处等潮湿物体表面[2]。海洋生物污损的危害主要表现在以下几个方面:(1) 增大了船舶的航行阻力,造成动力消耗增加[3]。据统计,每年因为生物污损引起的额外消耗就达600亿美元,而每年用于清除和防止海洋生物污损的消耗达57亿美元[4,5]。(2) 由于生物污损所增加的燃料燃烧预计到2020年将增加38%~72%的CO_2和SO_2排放量,加剧地球变暖[6]。(3) 加剧海洋工程材料的腐蚀破坏,降低海洋设施性能[7]。(4) 将新的物种带到异地,威胁当地的生态系统[8]。因此,有效地防止船舶生物污损一直是国内外研究的焦点和热点。

目前有多种防污技术,如机械清除防污、电解海水防污、超声波防污和船舶防污涂料防污等[9],其中在海洋结构物表面涂装防污涂料是解决海洋生物污损问题的既经济又高效的重要途径。在过去的几十年中,含有机锡的防污涂料被大量使用,但由于这些物质在水中稳定且会积累,极微量浓度即可引起一些生物体畸形,影响人类健康和生态的安全[10],因此,开发新型环境友好型抗生物防污涂料已经刻不容缓了。

近年来,纳米技术突飞猛进的发展,将传统防污技术与之相结合,为环境友好型海洋防污提供了一个新的方向[11]。例如,目前有研究者提出利用纳米材料技术和树脂基料特殊结构的协同作用制备出理想的防污涂料[12],可以达到长效稳定的防污作用。因此本文介绍了目前环境友好型海洋防污涂料的发展概况,综述了纳米防污涂料的研究现状,并展望了未来环境友好型船舶防污涂料技术的发展趋势。

2 环境友好型海洋防污涂料发展现状

目前的防污除污方法主要有物理防污法、化学防污法和生物防污法等,因本身具有的局限性,远远不能满足日益增长的海洋开发工作对高效经济环保的防除手段的需要。伴随人们环保意识的提高,对环境友好型海洋防污涂料的研究也逐渐热门起来,研究方向见表1。

2.1 无锡低毒自抛光防污涂料

目前,无锡低毒自抛光防污涂料主要包括有机铜、有机锌、有机硅和有机小分子4类,含铜自抛光防污涂料是有机锡涂料的最好替代品[13]。自抛光铜防污涂料在热带水域里有21个月的防污效果,而在较温和的环境里防污期可达60个月[14]。陈美玲等[15]研制了一种以丙烯酸锌树脂为基料、以Cu_2O和3种不同的有机物为防污助剂的船舶防污涂料,并进行了实海测试。实验结果表明,此类涂料毒性虽小,但仍然含有防污毒剂-Cu^+,同时Cu^+也会在海洋中,特别是在海港中大量积聚,破坏生态平衡[16]。有机锡的替代品虽然对海洋生物的毒害作用大大降低了,但是防污效果和防污有效期都远不如有机锡自抛光

定稿日期: 2015-09-25

基金项目: 深圳市技术创新计划技术攻关项目 (JSGG20150602143328010)、技术开发项目(JSKF20150831171545604) 和广东省科技厅项目(2013B030800001) 资助

作者简介: 郭静,女,1989年生,硕士生

通讯作者: 梁岩,E-mail: yan.liang@siat.ac.cn,研究方向为环境微生物、水污染等
唐永炳,E-mail: tangyb@siat.ac.cn,研究方向为纳米材料的制备与应用

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.281



表1 环境友好型海洋防污涂料

分类	子分类	防污机理	备注
无锡低毒自抛光防污涂料	普通类、含杀生功能基类、生物降解类	涂层表面进行自抛光而变得光滑	防污效果远不如有机锡自抛光船舶防污涂料好
仿生船舶防污涂料	模拟生物抗污结构类、从生物体直接提取类	利用仿生学原理	防污效果较好且无毒,但技术要求高
低表面能船舶防污涂料	有机硅类、有机氟类	低表面能使海洋生物难以在涂膜表面附着	无毒,但存在与底漆结合性差,重涂性能欠佳等问题
纳米防污涂料	金属和金属氧化物类	利用纳米抗菌成分杀死海洋生物	抗菌长效稳定且效果明显
其它防污涂料	可溶性硅酸盐类、具有微相分离结构类等	改变涂料表面的物理化学性质或营造不利于海生物生存的环境	稳定性好、效用性高的无毒防污涂料是研究热点

船舶防污涂料好。因此在新一代无锡自抛光船舶防污涂料的研究上,需要对合成树脂的接枝基团进一步开发研究[17],以期提高防污效果。

2.2 仿生船舶防污涂料

目前,仿生防污涂料的防污途径主要有两个方向:提取天然活性物质作为防污剂或者模仿天然环境中的生物体,以达到防污目的。近几年,国内外对辛辣型天然防污剂进行了研究试验,主要是由胡椒、辣椒、洋葱等辛辣性植物中提取辣椒素[18-20]。辣椒素是一种稳定的生物碱,不受温度的影响,并具有抗菌、防止海洋生物生长的功能。刘连河等[21]发明了一种纳米级辣椒素海洋防污涂料,此涂料包含纳米级的纯天然的生物防污剂辣椒素,对海洋生物具有趋避作用,破坏海洋生物的附着能力从而达到防治污染的目的,并且该涂料纯天然无毒害。Karen等[22]研制了一种通过模仿海豚皮肤的外形和组织来达到减少海洋生物附着的目的的仿生船舶防污涂料。姜立萍等[23]综述了"荷叶自洁效应"防生防污涂料的设计、涂层结构特点和应用前景,指出了该仿生防污涂料未来研发的重点在于微观粗糙结构的构筑。仿生防污涂料是新兴的防污涂料,其防污周期较长、效果明显、无毒害,相对于采用毒性物质防除污损的化学防污涂料来说具有明显的优势。仿生防污涂料的研究虽然取得了一定的进展,但还普遍存在转化率低的缺陷,且其制备工艺复杂,技术要求很高,所以其规模化生产目前还难以实现[24,25]。因此,寻找广谱的生物防污剂及降低提取成本是仿生防污涂料今后研究的方向。

2.3 低表面能船舶防污涂料

低表面能防污涂料因可以不添加防污剂就能起到防污效果而倍受人们青睐,目前研究比较热门是有机硅树脂和有机氟树脂这两大类[26]。Efimenko等[27]研究的聚二甲基硅氧烷树脂对藤壶类附着抑制率可达67%,且经过18个月的海洋测试后,发现仍无藤壶类海生物附着。Park等[28]制备的氟改性的苯乙烯--异戊二烯共聚物具有很好的防污效果,石莼类孢子难以附着该涂层上。Joshi等[29]通过实验证明了侧链含有聚乙二醇基和氟化烷基的双亲性嵌段聚合物的防污效果。低表面能船舶防污涂料虽无毒,防污效果较好,但其存在与底漆结合性差,重涂性能欠佳等问题。而且单纯的低表面能防污涂料往往只能使海洋生物附着不牢,需定期清理。附着生物一旦长大将很难除去,清理过程中会破坏漆膜。因此目前国内外正在对这种涂料进行改性研究,期望获得更好的防污效果。

纵观当今抗污涂料发展现状,虽然呈现多元化的趋势,但是从实际应用的情况来看,研发价格低廉、环境效应良好的新型抗污涂料至关重要。

3 纳米防污涂料的发展概况

由于纳米材料具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等诸多优良的特性[30],将纳米材料引入环境友好型抗海洋生物污损涂料可以使涂料得到更加优异的物理化学性能。此外,通过加入纳米粒子制备出具有微米-纳米阶层结构的无毒疏水海洋防污涂料,使涂层表面含有大量的微米纳米乳突、微纳米孔道和凹槽的微观粗糙疏水结构,形成理想的疏水表面,借此提升涂料的抗污性能[31]。利用微胶囊包覆技术对纳米级防污剂(如纳米级Cu_2O、纳米级Ag)进行包覆形成微粒,然后配制在涂料中,在海水的作用下微胶囊会逐渐溶解,缓慢而有效地释放出防污剂,从而使纳米防污涂料具有长效稳定且效果更佳的防污作用[10]。

3.1 纳米Ag防污涂料

Ag具有优异的广谱抗菌特性，环境友好，安全、无毒副作用，而纳米Ag由于其表面效应，抗菌能力是微米级Ag的200倍以上，且纳米颗粒的尺寸越小，其抗菌活性越高[32]。因此，纳米Ag材料广泛用于抗菌及抗生物污损。汪国庆等[33]利用纳米Ag为防污剂，其研究表明，在船舶涂料中只需添加少量纳米Ag，就能对微生物的附着起到明显的抑制作用，进而防止由此引起的微生物的腐蚀。王虹课题组[17,34]提出以纳米Ag溶胶为防污剂，且确保其在自抛光型树脂基料等成分中均匀分散混合制备海洋防污涂料。其研究结果显示，加入了纳米Ag溶胶的防污涂料对海洋污损生物附着具有很好的抑制效果，符合国际海事组织 (IMO) 相关规定以及防污涂料的未来发展趋势。Inbakandan等[35]通过考察纳米Ag涂层对16种海洋细菌的影响 (抑菌圈，生物膜的形成和菌体生长)，进一步确认纳米Ag在抑制海洋细菌生长和抗海洋微生物附着的潜力，这对于将纳米Ag应用于海洋防污涂层领域具有指导作用。Ren等[36]采用聚多巴胺均匀分散的方法，制备了新型改性的纳米Ag防污涂料，并发现改性的纳米Ag涂料在淡水和海洋藻类环境下均能有高达85%的抗微藻附着能力，且发现涂料中的Ag流失是相对缓慢的，较大程度上减轻对海洋环境的污染。因此，纳米Ag涂层技术在环境友好型海洋防污涂料中的应用具有广阔的前景。

3.2 纳米SiO_2防污涂料

纳米SiO_2的加入可使原来涂料的涂膜硬度、抗磨耗、抗划伤及抗污性能多种性能均得到显著提高，且不同组分的纳米SiO_2有不同程度的影响[37]。高宏等[27]通过在常规涂料中添加疏水型纳米SiO_2，对涂料的表面结构进行改性，制备出具有微米-纳米阶层结构的无毒疏水海洋防污涂料。通过对涂膜表面的形貌分析发现，纳米SiO_2和其它微米级颜填料形成了含有大量的微米纳米乳突、微纳米孔道和凹槽的微观粗糙疏水结构，构成了理想的疏水表面。陈美玲等[38]研究发现，在树脂、助剂及其他颜填料加入量一定的情况下，纳米SiO_2的加入可以在表面形成微纳米结构从而降低涂层表面能，增强防污涂料的防污性能。

3.3 纳米TiO_2防污涂料

TiO_2属于宽带半导体粒子，当它受到能量大于或等于禁带宽度的光照时，可形成羟基自由基、超氧离子自由基和双氧水等。近年来国内外不断有研究者将纳米TiO_2应用于防污涂料的研究中。研究表明，纳米TiO_2不仅可以改善涂料的成膜性能[39]，而且纳米TiO_2在光照射下能产生强烈的氧化能力，将有机污染物降解[40,41]。海南大学通过光催化下的纳米TiO_2粉末，来抑制海洋细菌的生长，其研究表明，纳米TiO_2在适当波长的光激发后，可以产生强氧化物质，该物质对细菌具有良好的杀灭作用[42]。Hu等[39]运用纳米TiO_2改性微藻膜反应器的中空纤维膜，发现膜的防污性能大大提高。Chow等[41]利用纳米TiO_2的光催化作用降解了二溴二苯醚 (BDE-209)，并得出TiO_2降解BDE-209是由于其光催化作用而不是由于其纳米微粒的作用。Yamada等[43]比较TiO_2在淡水和海水环境下对大肠杆菌的抗菌率，发现在含氯的溶液中，TiO_2的光催化杀菌作用大大提高，其可以作为一种高效杀菌剂用于防止海洋生物的附着污损。

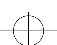
3.4 纳米Cu_2O防污涂料

传统的Cu_2O作为主要的防污剂在应用过程中存在局限性，如难以去除微生物的少量污损、易出现凝聚、沉淀现象、铜离子释放速率不稳定，这给防污性能带来诸多不利影响。采用纳米级的Cu_2O结合高效杀生剂制成纳米防污涂料，包裹在基料中的Cu_2O不会随海水的冲刷而流失，但是可以缓慢地释放出来，达到了长效防污的效果。纳米Cu_2O可改善与防污涂料中其他组分的相容性，使防污涂料稳定有效地释放防污剂，并可减少防污涂料中防污剂的用量[44]。且研究表明纳米Cu_2O对大肠杆菌的抑菌性要明显的强于CuO[45]。Pang等[46]研究了不同形貌Cu_2O的抑菌性，发现同等粒径下，立方形貌Cu_2O的抑菌性要明显强于八面体形貌的Cu_2O。谭泽等[47]发明了一种适用于船舶防污涂料的立方体微纳米Cu_2O粉末的制备方法，此方法获得的Cu_2O粉末呈立方体，粒径在0.4~3.0 μm之间，比表面积小，铜离子释放慢，堆积密度小，悬浮性好，特别适合应用到船舶防污涂料中。

3.5 纳米复合防污涂料

随着性能优异的纳米海洋无毒防污涂料的陆续出现，在现有单一添加纳米材料实验的基础上，将几种不同的纳米材料同时添加到防污涂料中进行复配，对于防污性能有一定增强的空间。

闫雪峰等[48]发明了一种用于防止海洋生物附着的纳米海洋防污涂料，其由40%纳米Ag、40%纳米Zn、20%纳米Ti组成。这种纳米复合材料均匀分布于涂料中，船舶航行过程中，不断在涂料的表面显露出来，形成一层保护膜，这层保护膜对海洋生物产生刺激性作用，可防止海洋生物的附着。其研究团队



后又发明一种微/纳米Cu_2O/ZnO复合材料，发现其对有机污染物有较强的可见光催化活性。将其制备成海洋防污涂料，实海挂板360 d，与传统(纯)纳米Cu_2O相比具有更优异的防污性能[48,49]。王震宇等[50]研究通过在传统海洋涂料中加入适量的纳米SiO_2和纳米ZnO，改进了环氧漆/聚氨酯漆体系的粘接强度、耐腐蚀、抗老化性和抗污性，可提高海洋涂料性能。并将制备海洋纳米复合涂料应用于海洋大气区和海洋飞溅区，可显著提高耐腐蚀和耐老化性能。马金华等[51]发明一种纳米Cu_2O复合纳米Ag的海洋防污涂料，该海洋防污涂料与防锈涂料配套性能好，涂膜光滑平整，降阻性能好，磨蚀速率均匀，节能降耗，同时该涂料属医学微毒级，不危害海洋环境，符合环保要求。郝红等[52]发明了一种可生物降解型海洋防污涂料，在涂料中添加了纳米TiO_2和纳米SiO_2，其在光催化作用下能够抑制海洋中浮游生物的生长和对涂层的附着，解决了现有单一型海洋防污涂料使用效果差、用量大及对海洋环境产生二次污染等问题。陈守刚课题组[53]通过一种简单的室温液相法成功地将立方Cu_2O负载到氧化石墨烯上，得到负载不同Cu_2O的复合材料。其利用抑菌圈实验以及平板菌落实验证明了该纳米复合材料相比于纯纳米Cu_2O有更长的有效抑菌时间。

4 环境友好型海洋防污涂料的发展趋势与展望

目前，海洋防污涂料正朝着高性能、节能、施工方便、环保的方向发展，新型海洋防污涂料已逐渐取代传统的海洋防污涂料。无毒自抛光防污涂料、低表面能防污涂料以及仿生防污涂料越来越受到重视。纳米技术防污新技术的出现，不仅解决了某些传统的海洋防污涂料防污性低、有效期短等问题，还增加了海洋防污涂料的种类，已成为研究新型海洋防污涂料今后重要的发展方向。

海洋防污涂料发展的方向是开发环境友好型防污涂料，与纳米技术相结合防污涂料是未来发展的重点。当前，纳米复合涂料的开发研究还有很多问题急待解决，其关键问题是如何保证纳米微粒在涂料中的有效稳定分散和纳米微粒在涂料中的贮存稳定性。电解化学防污与纳米技术防污等新技术的出现，低表面能与纳米技术相结合形成的复合型防污涂料，为今后新型海洋防污涂料的研究提供了另一出口。

此外，纳米改性合成树脂、溶胶-凝胶纳米技术的应用，以及分子设计和纳米自组装梯度成膜技术，纳米、微米尺度可控的涂层表面成膜技术等都可望用于研发新的无毒船舶防污涂料。通过纳米材料选择，纳米负载技术和防污试验的进一步开展与完善，终将研制出具有良好应用前景的高效纳米防污涂料。

参考文献

[1] 严涛, 严文侠. 中国近海海区污损生物研究现状及展望 [J]. 海洋科学集刊, 2002, 44: 89

[2] Callow J A, Callow M E. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings [J]. Nat. Commun., 2011, 2: 244

[3] Rascio V J. Antifouling coatings: Where do we go from here [J]. Corros. Rev., 2000, 18(2/3): 133

[4] Champ M A. A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits [J]. Sci. Total Environ., 2000, 258 (1): 21

[5] Abbott A, Abel P D, Arnold D W, et al. Cost-benefit analysis of the use of TBT: The case for a treatment approach [J]. Sci. Total Environ., 2000, 258(1): 5

[6] Salta M, Wharton J A, Stoodley P, et al. Designing biomimetic antifouling surfaces [J]. Philos. Trans. Math. Phys. Eng. Sci., 2010, 368: 4729

[7] Cooney J J, Tang R J. Quantifying effects of antifouling paints on microbial biofilm formation [J]. Method. Enzymol., 1999, 310: 637

[8] Reise K, Gollasch S, Wolff W J. Introduced marine species of the north seacoasts [J]. Helgoland Mar. Res., 1998, 52(3): 219

[9] 张占平, 齐育红, 刘述锡等. 船舶防污涂料与防污剂的研究进展 [J]. 大连水产学院学报, 2006, 21(2): 175

[10] 胥震, 欧阳清, 易定和. 海洋污损生物防除方法概述及发展趋势 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(3): 192

[11] Roberts D, Rittschof D, Holm E, et al. Factors influencing larval settlement: Temporal, spatial and surface molecular components [J]. J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 1991, 150(2): 203

[12] Marechal J P, Hellio C. Challenges for the development of new non-toxic antifouling solutions [J]. Int. J. Mol. Sci., 2009, 10(11): 4623

[13] 陈美玲, 丁凡, 高宏等. 环境友好型海洋船舶防污涂料的研究进展 [J]. 材料保护, 2010, 43(7): 47

[14] 赵金榜. 无锡防污涂料的现状和发展 (I) [J]. 现代涂料与涂装, 2005, (2): 35

[15] 陈美玲, 庄立, 高宏. 丙烯酸锌复合防污涂料的制备与防污性能评价 [J]. 材料工程, 2008, 6: 53

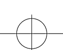
[16] Schiff K, Diehl D, Valkirs A. Copper emissions from anti fouling paint on recreational vessels [J]. Mar. Pollut. Bull., 2004, 48(3): 371

[17] 吴星. 环境友好型纳米银船舶防污涂料的制备及性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2013

[18] 赵晓燕. 海洋天然产物防污研究进展 [J]. 材料开发与应用, 2001, 16(4): 34

[19] Watts J L. Antifouling coating composition containing capsaicin [P]. U.S. Pat., 5397385, 1995

[20] 李兆龙，袁雅君. 辣素类化合物的提取方法及其在防污和防鼠咬涂料中的应用 [J]. 化工新型材料, 1998, 26(7): 24



[21] 刘连河, 刘培礼, 魏浩等. 一种纳米海洋防污涂料 [P]. China Pat., CN103788812A, 2014
[22] Karen W. Skin clean dolphins [J]. Smart Mater. Bull., 2002, (12): 7
[23] 姜立萍, 黄磊. 荷叶效应功能在防污涂料中的应用 [J]. 材料保护, 2013, 46(2): 44
[24] Wohlgemuth R. The locks and keys to industrial biotechnology [J]. New Biotechnol., 2009, 25(4): 204
[25] Li C J, Trost B M. Green chemistry for chemical synthesis [J]. Proc. Nat. Acad. Sci. USA., 2008, 105(36): 13197
[26] Marlene L, Andre M, Christine B. Fouling release coatings: A non-toxic alternative to biocidal antifouling coatings [J]. Chem. Rev., 2012, 112(8): 4347
[27] Efimenko K, Finlay J, Callow M E, et al. Development and testing of hierarchically wrinkled coatings for marine antifoufing [J]. ACS Appl. Mater. Inter., 2009, 1(5): 1031
[28] Park D, Weinman C J, Finlay J A, et al. Amphiphilic surface active triblock opolymers with mixed hydrophobic and hydrophilic side chains for tuned marine fouling-release properties [J]. Langmuir, 2010, 26(12): 9772
[29] Joshi R G, Goel A, Mannari V M, et al. Evaluating foufing-resistance and fouling-release performance of smart polyurethane surfaces: An outlook for efficient and environmentally benign marine coatings [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2009, 114(6): 3693
[30] 张立德, 牟季美. 纳米材料与纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001, 51
[31] 高宏, 李旭洋, 陈美玲等. 纳米SiO_2制备无毒疏水海洋防污涂料 [J]. 大连交通大学学报, 2009, 30(6): 39
[32] Tolaymat T M, El Badawy A M, Genaidy A, et al. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications a systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers [J]. Sci. Total Environ., 2010, 408(5): 999
[33] 汪国庆，李文戈. 环境友好型纳米银海洋防污损涂料研究 [J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(3): 15
[34] 黄婷, 王虹, 王晶晶等. 一种环保型防污涂料及其制备方法 [P]. China Pat., 103525218A, 2014
[35] Inbakandana D, Kumar C, Stanley Abraham L, et al. Silver nanoparticles with anti microfouling effect: A study against marine biofilm forming bacteria [J]. Colloid Surface, 2013, 111B(1): 636
[36] Ren J, Han P P, Wei H L, et al. Fouling-resistant behavior of silver nanoparticle-modified surfaces against the bioadhesion of microalgae [J]. ACS Appl. Mater. Inter., 2014, 6(6): 3829
[37] 张翠, 吴燕, 张洋等. 纳米二氧化硅对涂料的改性研究现状 [J]. 林业机械与木工设备, 2013, 41(8): 14
[38] 陈美玲, 丁凡, 许丽敏等. 纳米SiO_2/氟硅改性丙烯酸树脂低表面能防污涂料 [J]. 涂料工业, 2010, 40(5): 11
[39] Hu W M, Yin J, Deng B L, et al. Application of nano TiO_2 modified hollow fiber membranes in algal membrane bioreactors for high-density algae cultivation and wastewater polishing [J]. Bioresour. Technol., 2015, 193: 135
[40] Li Y J, Li X D, Li J W, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO_2-coated activated carbon and kinetic study [J]. Water Res., 2006, 40(6): 1119
[41] Chow K L, Man Y B, Zheng J S, et al. Characterizing the optimal operation of photocatalytic degradation of BDE-209 by nanosized TiO_2 [J]. J. Environ. Sci., 2012, 24(9): 1670
[42] 葛桐. 纳米二氧化钛及苯并异噻唑啉酮类衍生物的海洋防污性能研究 [D]. 海南: 海南大学, 2012
[43] Yamada N, Suzumura M, Koiwa F, et al. Differences in elimination efficiencies of escherichia coli in freshwater and seawater as a result of TiO_2 photocatalysis [J]. Water Res., 2013, 47(8): 2770
[44] 高红秋, 于良民, 赵静等. 纳米氧化亚铜的制备及其在防污涂料中的应用 [J]. 上海涂料, 2008, 46(12): 30
[45] Vargas-Reus M A, Memarzadeha K, Huang J, et al. Allaker. Antimicrobial activity of nanoparticulate metal oxides against peri-implantitis pathogens [J]. Int. J. Antimicrob. Ag., 2012, 40(2): 135
[46] Pang H, Gao F, Lu Q Y. Morphology effect on antibacterial activity of cuprous oxide [J]. Chem. Commu., 2009, 7(9): 1076
[47] 谭泽, 黄司平, 陈锐宋等. 一种立方体微纳米氧化亚铜粉末的制备方法 [P]. China Pat., 104591257A, 2015
[48] 闫雪峰, 李如, 于良民等. 一种纳米海洋防污涂料 [P]. China Pat., 102399486A, 2010
[49] 闫雪峰, 李如, 于良民等. 一种微/纳米Cu_2O/ZnO复合材料及其制备方法与它的用途 [P]. China Pat., 104327574A, 2015
[50] 王震宇, 韩恩厚, 刘福春等. 纳米复合海洋涂料在船舶防腐蚀应用研究 [J]. 中国材料进展, 2014, 33(1): 14
[51] 马金华, 辛湘杰, 胡开盛等. 一种纳米氧化亚铜复合纳米银的海洋防污涂料 [P]. China Pat., 104403448A, 2014
[52] 郝红, 闵江, 陈琛等. 一种可生物降解型海洋防污涂料及其制备方法 [P]. China Pat., 104592851A, 2015
[53] 马振青. 氧化石墨烯/氧化亚铜纳米复合材料的制备及其抑菌性研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014

